

508,910

Rec'd PCT/JP 22 SEP 2004

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月2日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/080558 A1(51) 国際特許分類⁷: C07C 211/54,
211/57, 211/58 // G03G 5/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03752

(22) 国際出願日: 2003年3月26日 (26.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-089490 2002年3月27日 (27.03.2002) JP
特願2002-089491 2002年3月27日 (27.03.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): バンドー
化学株式会社 (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒652-0883 兵庫県 神戸市 兵庫区明和
通3丁目2番15号 Hyogo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 城田 靖彦 (SHIROTA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒
561-0827 大阪府 豊中市 大黒町3丁目5番7号 Osaka
(JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤司 信隆

(AKASHI, Nobutaka) [JP/JP]; 〒652-0883 兵庫県 神戸
市 兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株
式会社内 Hyogo (JP). 則定 英樹 (NORISADA, Hideki)
[JP/JP]; 〒652-0883 兵庫県 神戸市 兵庫区明和通3丁
目2番15号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP).
林 知子 (HAYASHI, Tomoko) [JP/JP]; 〒652-0883 兵庫
県 神戸市 兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー
化学株式会社内 Hyogo (JP).(74) 代理人: 牧野 逸郎 (MAKINO, Itsuro); 〒545-0011 大
阪府 大阪市 阿倍野区昭和町2丁目3番3号 ファミ
リー産業第三ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

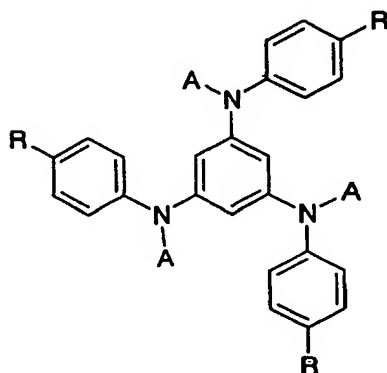
添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL 1,3,5-TRIS(ARYLAMINO)BENZENE

(54) 発明の名称: 新規な1, 3, 5-トリス(アリアルアミノ)ベンゼン類



(I)

(57) Abstract: A 1,3,5-tris(arylamino)benzene represented by the general formula (I): (I) wherein A represents naphthyl, anthryl, phenanthryl, biphenyl, or terphenyl and R represents C₁₋₆ alkyl or C₅₋₆ cycloalkyl. This 1,3,5-tris(arylamino)benzene has an oxidation potential of about 0.5 to 0.6 V and has excellent reversibility in oxidation/reduction processes. It can form an amorphous film which has a high glass transition temperature and which in itself, i.e., without the aid of a binder resin, is stable at ordinary or a higher temperature. A high-performance organic semiconductor film can be formed which is stable and highly durable and consists of the amorphous film.

[続葉有]

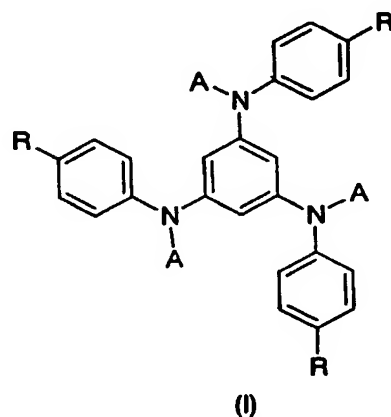


WO 03/080558 A1



(57) 要約:

本発明によれば、一般式 (I)



(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニリル基又はターフェニリル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)

で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類が提供される。

このような1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、酸化電位が0.5～0.6V程度であり、酸化還元過程における可逆性にすぐれると共に、高いガラス転移点を有し、しかも、常温以上の温度で、自体で、即ち、バインダー樹脂の助けなしに、安定なアモルファス膜を形成することができるので、それ自体からなる安定で耐久性にすぐれる高性能な有機半導体膜を形成することができる。

明 細 書

新規な 1, 3, 5-トリス（アリールアミノ）ベンゼン類

5 技術分野

本発明は、有機半導体として有用である新規な 1, 3, 5-トリス（アリールアミノ）ベンゼン類に関する。詳しくは、本発明は、コーティング法や真空蒸着法にて安定な有機半導体膜に容易に製膜することができると共に、酸化還元過程の可逆性にすぐれるので、種々の電子デバイス、例えば、電子写真装置における電荷輸送剤、太陽電池における有機半導体等として好適に用いることができる新規で有用な 1, 3, 5-トリス（アリールアミノ）ベンゼン類に関する。

背景技術

近年、有機物質のアモルファス膜からなる有機半導体が種々の電子デバイスにおいて用いられている。例えば、特開平 11-174707 号公報に記載されているように、電子写真装置においては、ポリカーボネート樹脂のようなバインダー樹脂と光・電子変換機能を有するトリフェニルアミン誘導体のような低分子量有機化合物を適宜の有機溶剤に溶解させ、これを塗布し、乾燥させ、有機アモルファス膜とし、これが正孔輸送層として用いられている。また、太陽電池においても、例えば、特開 2000-174657 号公報に記載されているように、同様に、所謂「スターバースト」(starburst) 化合物を適宜の有機溶剤に溶解させ、これを塗布し、乾燥させ、有機アモルファス膜とし、これが有機 p 型半導体膜として用いられている。

従来、このように、光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物をバインダー樹脂と共にコーティング組成物とし、これを適宜の基材上に塗布し、乾燥させて、有機アモルファス膜からなる有機半導体膜が形成されている。しかし、従来、知られている多くの低分子量有機化合物は、酸化電位が低いので、上述したよう

に、コーティング法によって有機半導体膜を形成する際に、用いる低分子量有機化合物が酸化されやすく、かくして、製膜が容易でなく、また、酸化還元過程における可逆性が十分でないので、耐久性にすぐれる実用的な有機半導体膜を形成し難い問題がある。更に、得られる有機半導体膜が耐熱性において十分でないの
5 で、それを利用した電子デバイスは安定性や耐久性に劣る問題がある。

他方、従来、このように、有機アモルファス膜を形成するための光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物としては、代表的には、例えば、N, N, N', N' -テトラメチルベンジジン、N, N, N', N' -テトラフェニルー（1, 1' -ビフェニル）- 4, 4' -ジアミン、N, N' -ジエチルーN, N' -ジ
10 フェニルー（1, 1' -ビフェニル）- 4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' -テトラ（3 -メチルフェニル）- 4, 4' -ジアミノスチルベン等が知られているが、しかし、これらの低分子量有機化合物は、これらを有機感光体において、電荷輸送剤として用いるには、それら自体では、アモルファス膜の安定性に劣るので、上述したように、高分子量の樹脂をバインダーとして用い、これに溶解さ
15 せ、又は分散させて（即ち、希釈した状態で）、基材上に塗布することによって、有機アモルファス膜が形成されている。

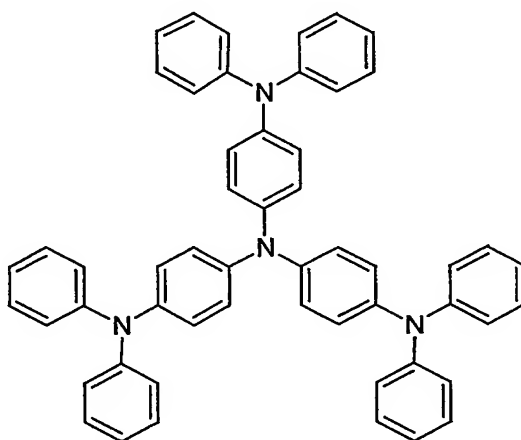
このように、従来の有機アモルファス膜によれば、光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物は、マトリックスであるバインダー樹脂の影響を受けると共に、希釈されているので、その本来の特性を十分に発揮することができない。更に、従来のそのような低分子量有機化合物は、バインダーの助けを借りて、常温
20 で比較的安定なアモルファス膜を形成することができても、ガラス転移温度が低く、耐熱性に劣るので、得られる電子デバイスが安定性や寿命において問題がある。

そこで、近年、光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物として、常温以上の温度でそれ自体でアモルファス膜を形成することができる低分子量有機化合物の開発が進められており、所謂「スターバースト」分子群と呼ばれる種々の
25 含窒素多核芳香族化合物がそのような材料として有用であるとして、提案されて

いる。

このようなスターバースト分子群は、その分子構造から三つの群、即ち、トリフェニルアミン骨格を有するもの（トリフェニルアミン類）とトリアミノベンゼン骨格を有するもの（トリアミノベンゼン類）とトリフェニルベンゼン骨格を有するもの（トリフェニルベンゼン類）に大別される。これら以外にトリフェニルメタン骨格を有するものも提案されている。

これらのうち、トリフェニルアミン類としては、例えば、4, 4', 4''-トリリス（N, N-ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（TDATA）（1）

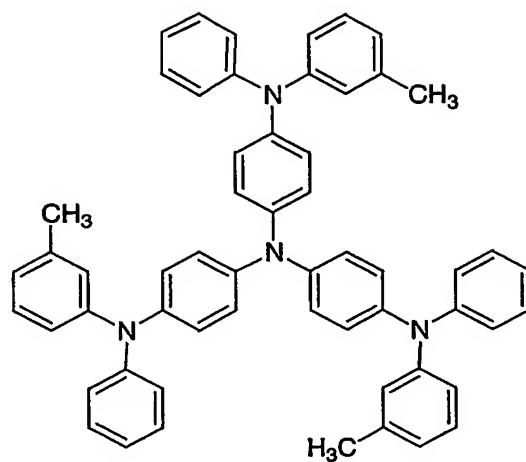


(1)

10

（特開平 1-224353 号公報）や 4, 4', 4''-トリリス（N-フェニル-N-m-トリルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）（2）

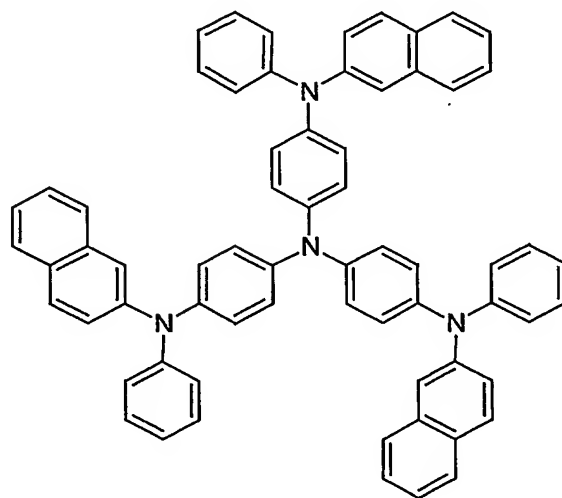
4



(2)

(特開平1-224353号公報)、4, 4', 4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)(3)

5



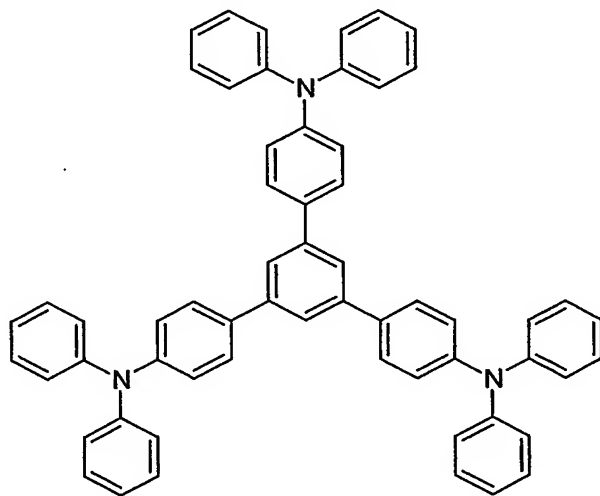
(3)

(特開平8-291115号公報)、4, 4', 4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)等が知られ

10 ている。

このようなトリフェニルアミン類は、酸化還元過程は可逆的であるが、しかし、酸化電位 (Ag/Ag^+ 電極に対する酸化電位、以下、同じ。) が約 0.1 V 又はそれよりも小さいので、上述したように、コーティング法によって有機半導体膜を製膜する際に、容易に酸化される問題がある。

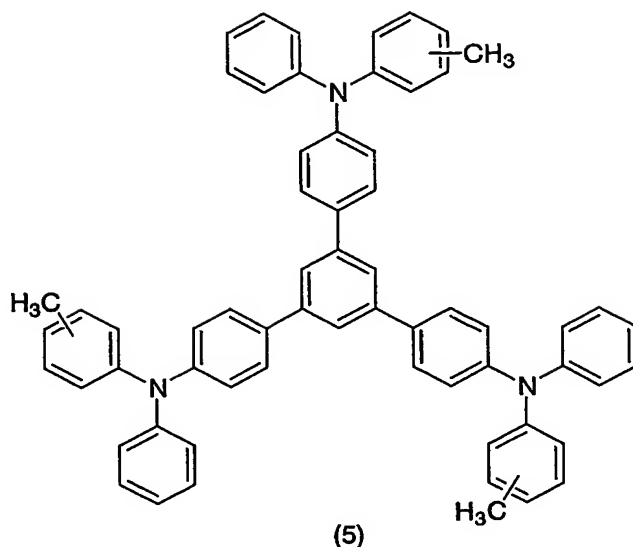
- 5 また、m-MTDATAは、ガラス転移温度が約 77℃であり、実用的な電子デバイスに用いるには、耐熱性に難があり、2-又は1-TNATAは、110℃前後のガラス転移温度を有し、耐熱性にすぐれた有機アモルファス膜を形成するが、比較的結晶しやすい性質を有しているので、アモルファス膜が安定性や寿命に欠ける問題がある。
- 10 トリフェニルベンゼン類としては、例えば、1, 3, 5-トリス (4-N, N-ジフェニルアミノフェニル) ベンゼン (TDAPB) (4)



(4)

- 15 や 1, 3, 5-トリス (4-(N-トリル-N-フェニルアミノフェニル) ベンゼン (MTDAPB) (5)

6

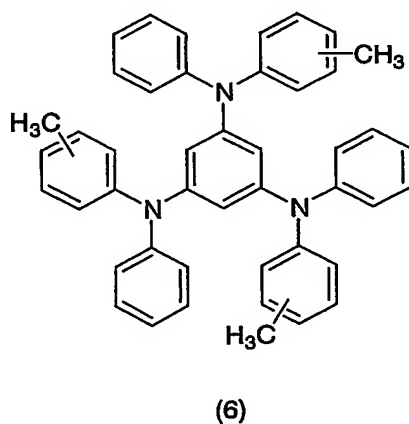


が知られている（「バンドー・テクニカル・レポート」（バンドー化学株式会社発行）、第2号第9～18頁（1998年））。

- 5 このようなトリフェニルベンゼン類は、アモルファス膜を形成し、また、0.6～0.7 Vの範囲の酸化電位を有するが、酸化還元過程が不可逆的であるので、実用的な有機半導体として用いるに適しない。

トリアミノベンゼン類としては、例えば、1, 3, 5-トリス（N-メチルフェニル-N-フェニルアミノ）ベンゼン（6）（MTDAB）

10



等が知られている（「バンドー・テクニカル・レポート」（バンドー化学株式会社

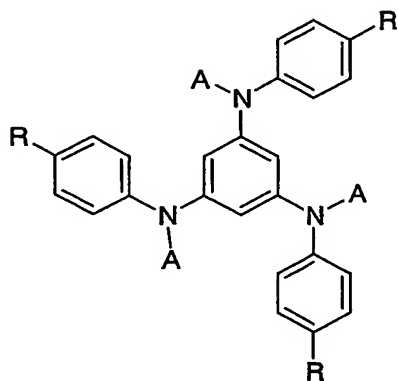
発行)、第2号第9～18頁(1998年))。

このようなトリアミノベンゼン類も、0.5～0.6V程度の酸化電位を有するが、しかし、上記トリフェニルベンゼン類と同様に、いずれも酸化還元過程が不可逆的であり、更に、ガラス転移温度が約60℃又はそれより低い。従って、
5 実用的な有機半導体として用いるには適しないし、更に、耐熱性の点でも問題がある。

本発明は、従来の有機半導体材料としてのトリアミノベンゼン骨格を有するスターバースト分子におけるこのような問題を解決するためになされたものであって、酸化電位が0.5～0.6V程度であり、酸化還元過程における可逆性に
10 すぐれると共に、高いガラス転移温度を有し、更に、耐熱性にもすぐれるので、コーティング法や真空蒸着法によって、実用性にすぐれる有機半導体膜を容易に製膜することができ、しかも、常温以上の温度で自体で、即ち、バインダー樹脂の助けなしに、安定なアモルファス膜を形成することができるので、それ自体からなる安定で耐久性にすぐれる高性能な有機半導体膜を形成することができる
15 新規な1,3,5-トリス(アリアルアミノ)ベンゼン類を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明によれば、一般式(I)



(I)

(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基又はターフェニリル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)

で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類が提供される。

5

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(p-MTPNAB)の赤外線吸収スペクトルである。

10 第2図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(p-MTPNAB)の示差走査熱量測定(DSC)曲線である。

第3図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(p-MTPNAB)のサイクリックボルタモグラムである。

第4図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(p-MTPNAB)の蛍光スペクトルである。

20 第5図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-tert-ブチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼンの赤外線吸収スペクトルである。

第6図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-tert-ブチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼンの示差走査熱量測定(DSC)曲線である。

25 第7図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-tert-ブチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼンのサイクリックボルタモグラムである。

第8図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)の赤外線吸収スペクトルである。

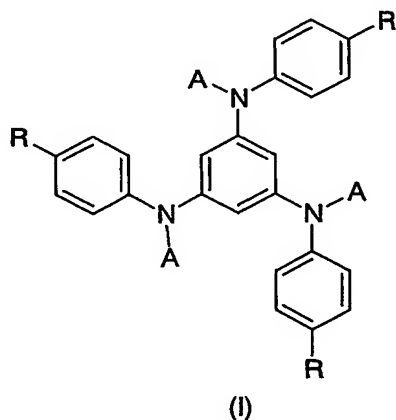
第9図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)の示差走査熱量測定(DSC)曲線である。

第10図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)のサイクリックボルタモグラムである。

第11図は、本発明による1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)の蛍光スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、一般式(I)



で表され、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基又はターフェニル基であり、好ましくは、1-又は2-ナフチル基、1-、2-又は9-アントリル基、1-、2-、3-、4-又は9-フェナントリル基、

2-、3-又は4-ビフェニリル基、2-、3-、4-、2''-又は3''-p-ターフェニリル基であり、これらのうち、特に、1-又は2-ナフチル基、9-フェナントリル基、4-ビフェニリル基又は4-p-ターフェニリル基が好ましい。

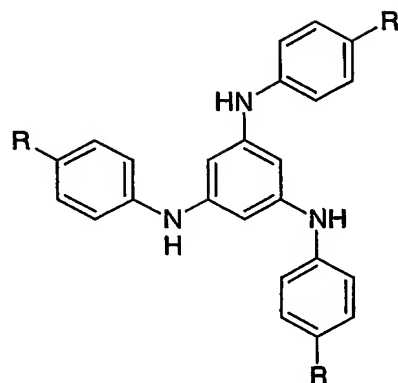
- 5 本発明によれば、このようなナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基又はターフェニリル基は、1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類の酸化電位、酸化還元過程の可逆性、ガラス転移温度等に有害な影響を与えない置換基を有していてもよい。

- 10 そのような置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アラルキル基、アルキルアリアル基、第1級、第2級又は第3級アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。しかし、本発明による1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類において、Aは、好ましくは、このような置換基をもたない1-又は2-ナフチル基又は4-ビフェニリル基である。

- 15 また、上記一般式（I）で表される1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類において、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基であり、詳しくは、上記アルキル基はメチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基であり、炭素原子数が3以上のアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、また、上記シクロアルキル基はシクロペンチル基又はシクロヘキシル基である。しかし、本発明において、Rは、好ましくは、
20 メチル基又はtert-ブチル基である。

本発明による1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類は、一般式（II）

11



(III)

(式中、Rは前記と同じである。)

で表される1, 3, 5-トリス(p-アルキルフェニルアミノ)ベンゼン類に、
 5 目的とする1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類に応じて、一般式
 (III)

A-X

(III)

10 (式中、Aは前記と同じであり、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるハロゲン化アリールを、例えば、18-クラウン-6(1, 4, 7,
 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)のようなクラウンエーテ
 ルを触媒として用いて、塩基と銅粉との存在下、窒素、アルゴン、ヘリウム等の
 ような不活性ガス雰囲気下に、必要に応じて、反応溶剤中で反応させることによ
 15 って得ることができる。

上記ハロゲン化アリールとしては、例えば、ヨウ化物や臭化物が好ましく用い
 られるが、必要に応じて、塩化物も用いられる。例えば、1, 3, 5-トリス(N
 - (p-メチルフェニル) -N- (1-ナフチル) アミノ) ベンゼン(p-MT
 PNAB)又は1, 3, 5-トリス(N- (p-tert-ブチルフェニル) -
 20 N- (1-ナフチル) アミノ) ベンゼンを得る場合には、上記ハロゲン化アリー

ルとして、1-ヨードナフタレンが好ましく用いられる。

また、例えば、1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ビフェニリル) アミノ) ベンゼン (p-MTPBAB) を得る場合には、上記ハロゲン化アリールとして、4-ヨードビフェニルが好ましく用いられる。

- 5 このようなハロゲン化アリールは、1, 3, 5-トリス (p-アルキルフェニルアミノ) ベンゼン類に対して過剰量が用いられ、好ましくは、1, 3, 5-トリス (p-アルキルフェニルアミノ) ベンゼン類 1 モル部に対して 3 モル部以上、好ましくは、3 ~ 10 モル部、特に好ましくは、3.5 ~ 5 モル部が用いられる。

- 10 塩基としては、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物や、アルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩等が用いられるが、特に、ナトリウムやカリウムの炭酸塩又は炭酸水素塩が好ましく用いられ、なかでも、炭酸カリウムが好ましく用いられる。また、上記反応溶剤としては、反応を阻害しない限りは、特に限定されるものではないが、通常、デカリン、メシチレン、ヘプタン等のような炭化水素溶媒が好ましく用いられる。反応温度は、特に、限定されるものではないが、
15 通常、140 ~ 190 °C の範囲であり、反応時間は、通常、5 ~ 30 時間の範囲である。

反応終了後、反応生成物を有機溶媒に溶解させ、触媒を濾別し、次いで、適宜の溶出液を用いて反応生成物をカラム・クロマトグラフィーにて分離精製することによって、高純度品を高収率にて得ることができる。

- 20 本発明による 1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン類は、酸化電位が約 0.5 ~ 0.6 V の範囲にあり、構造的には、第 1 に、1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン骨格のそれぞれの窒素原子の一方の置換基が p-アルキルフェニル基であり、これによって、この化合物の反応活性点を覆い隠し、かくして、酸化還元反応における可逆性を確保することができ、第 2 には、それ
25 ぞれの窒素原子の他方の置換基がナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基又はターフェニリル基であって、これによって、ガラス転移温度を高め、すぐれた耐熱性を有せしめることができ、更に、酸化還元反応における

可逆性も向上させることができる。

かくして、本発明による 1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、コーティング法や真空蒸着法による有機半導体膜の形成に好適に用いることができ、しかも、得られる有機半導体膜は安定性と耐熱性にすぐれる。更に、本発明による 1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、常温以上の温度でそれ自体でアモルファス膜を形成することができるので、それ自体で高性能で耐久性にすぐれる有機半導体膜を形成することができる。

従って、本発明による 1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、何ら限定されるものではないが、種々の電子デバイス、例えば、電子写真装置における電荷輸送剤、太陽電池における有機半導体等として好適に用いることができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

(1, 3, 5-トリス(p-トルイルアミノ)ベンゼンの製造)

フロログルシノール 11.8 g、p-トルイジン 50 g 及びヨウ素 0.5 g を 300 mL 容量三つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に 150℃ で 15 時間加熱攪拌して反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をメタノール、ヘキサン、メタノールの順序で洗浄し、乾燥させて、やや赤みがかった固体として、目的とする 1, 3, 5-トリス(p-トルイルアミノ)ベンゼン 31.9 g を得た。収率は 86.5% であった。

(1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(p-MTPNAB)の製造)

1, 3, 5-トリス(p-トルイルアミノ)ベンゼン 2.0 g、1-ヨードナ

フタレン 6.4 g、炭酸カリウム 6.9 g、銅粉 1 g 及び 18-クラウン-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン) 0.7 g を反応溶剤メシチレン 15 mL と共に 100 mL 容量ガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下に 170℃ で 18 時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶にて精製した後、昇華精製して、目的とする 1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル) アミノ) ベンゼン (p-MTPNAB) 2.2 g を得た。収率は 57% であった。

10 元素分析値 (%) :

	C	H	N
計算値	88.68	5.88	5.44
測定値	88.58	6.00	5.43

質量分析 : $M^+ = 771$

15 赤外線吸収スペクトル : 第 1 図に示す。

示差走査熱量測定 (DSC) :

試料として p-MTPNAB 約 5 mg を秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃/分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。引き続き、アルミニウム板を参照として、昇温速度 5℃/分で熱特性を測定した。DSC チャートを第 2 図に示すように、ガラス転移点 (T_g) は 87℃、結晶化温度 (T_c) は 167℃ であった。

サイクリックボルタンメトリー (CV) :

p-MTPNAB をジクロロメタンに溶解させて、 10^{-3} M 濃度に調整した。支持電解質として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム ($(n-C_4H_9)_4NClO_4$ (0.1 M)) を用い、参照電極として Ag/Ag^+ を用いて、スキャン速度 50 mV/秒にて酸化還元特性を測定した。第 3 図にサイクリックボルタモグラムの示すように、酸化電位は 0.6 V (vs Ag/Ag^+) であり、50 回の繰返

し測定において、酸化還元過程に可逆性を有し、有機正孔輸送剤として好適に用いることができることが確認された。

蛍光スペクトル：

真空蒸着装置を用いて、厚み500 Åの蒸着膜（アモルファス膜）を製膜し、
5 これについて、320 nmの波長の励起光を用いて蛍光スペクトルを測定した。
第4図に示すように、435.4 nmに発光ピークを有する。

実施例2

（1, 3, 5-トリス（p-tert-ブチルフェニルアミノ）ベンゼンの製造）
10 フロログルシノール4.0 g、p-tert-ブチルアニリン23.8 g及び
ヨウ素0.2 gを100 mL容量三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に160℃で2.5時間加熱攪拌して反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を
ヘキサンで洗浄し、メチルエチルケトン／エタノールから再結晶させ、乾燥して、
白色の固体として、目的とする1, 3, 5-トリス（p-tert-ブチルフェ
15 ニルアミノ）ベンゼン7.4 gを得た。収率は44.7%であった。

（1, 3, 5-トリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼンの製造）

1, 3, 5-トリス（p-tert-ブチルフェニルアミノ）ベンゼン2.6
g、1-ヨードナフタレン6.4 g、炭酸カリウム6.9 g、銅粉1 g及び18
20 -クラウン-6（1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデ
カン）0.7 gを反応溶剤メシチレン20 mLと共に100 mL容量三口フラ
スコに仕込み、窒素雰囲気下に170℃で16.5時間反応させた。反応終了後、
得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマト
グラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶にて精製
25 した後、昇華精製して、目的とする1, 3, 5-トリス（N-（p-tert-
ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン2.8 gを得た。収
率は6-2%であった。

元素分析値 (%) :

	C	H	N
計算値	88.25	7.07	4.68
測定値	88.23	7.18	4.65

5 質量分析 : $M^+ = 897$

赤外線吸収スペクトル : 第5図に示す。

示差走査熱量測定 (DSC) :

10 試料として1, 3, 5-トリス (N-(p-tert-ブチルフェニル) -N-(1-ナフチル) アミノ) ベンゼン約5mgを秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃/分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。引き続き、アルミニウム板を参照として、昇温速度5℃/分で熱特性を測定した。DSCチャートを第6図に示すように、ガラス転移点 (T_g) は118℃、結晶化温度 (T_c) は170℃であった。

サイクリックボルタンメトリー (CV) :

15 1, 3, 5-トリス (N-(p-tert-ブチルフェニル) -N-(1-ナフチル) アミノ) ベンゼンをジクロロメタンに溶解させて、 10^{-3} M濃度に調整した。支持電解質として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム ($(n-C_4H_9)_4NClO_4$ (0.1M)) を用い、参照電極としてAg/Ag⁺ を用いて、スキャン速度10mV/秒にて酸化還元特性を測定した。第7図にサイ
20 クリックボルタモグラムを示すように、酸化電位は0.6V (vs Ag/Ag⁺) であり、50回の繰返し測定において、酸化還元過程に可逆性を有し、有機正孔輸送剤として好適に用いることができることが確認された。

実施例3

25 (1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼンの製造)

フロログルシノール11.8g、p-トルイジン50g及びヨウ素0.5gを

300mL容量三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に150℃で1.5時間加

熱攪拌して反及させた。反応終了後、得られた反応混合物をメタノール、ヘキサン、メタノールの順序で洗浄し、乾燥させて、やや赤みがかった固体として、目的とする1, 3, 5-トリス(p-トルイルアミノ)ベンゼン31.9gを得た。収率は86.5%であった。

5 (1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)の製造)

1, 3, 5-トリス(p-トルイルアミノ)ベンゼン2.0g、4-ヨードピフェニル7.0g、炭酸カリウム6.9g、銅粉1g及び18-クラウン-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)0.7gを反応
 10 溶剤メシチレン15mLと共に100mL容量ガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下に170℃で15時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶にて精製した後、昇華精製して、
 15 目的とする1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)0.7gを得た。収率は16%であった。

元素分析値(%):

	C	H	N
計算値	89.07	5.91	5.03
20 測定値	88.87	6.09	4.95

質量分析: $M^+ = 849$

赤外線吸収スペクトル: 第8図に示す。

示差走査熱量測定(DSC):

試料としてp-MTPBAB約5mgを秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃/分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、
 25 アモルファスなガラス状となった。引き続き、アルミニウム板を参照として、昇
 温速度5℃/分で熱特性を測定した。DSCチャートを第9図に示すように、ガ...

ラス転移点 (T_g) は 98°C 、結晶化温度 (T_c) は 145°C であった。

サイクリックボルタンメトリー (CV):

p-MTPBAB をジクロロメタンに溶解させて、 10^{-3} M 濃度に調整した。支持電解質として $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (0.1 M) を用い、参照電極として

5 Ag/Ag⁺ を用いて、スキャン速度 50 mV/秒 にて酸化還元特性を測定した。第 10 図にサイクリックボルタモグラムを示すように、酸化電位は 0.6 V (vs Ag/Ag⁺) であり、50 回の繰返し測定において、酸化還元過程に可逆性を有し、有機正孔輸送剤として好適に用いることができることが確認された。

蛍光スペクトル:

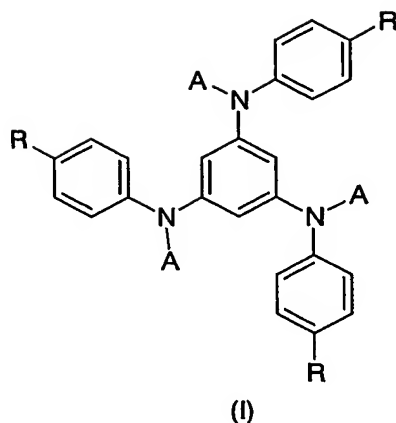
- 10 真空蒸着装置を用いて、厚み 500 \AA の蒸着膜 (アモルファス膜) を製膜し、これについて、 320 nm の波長の励起光を用いて蛍光スペクトルを測定した。第 11 図に示すように、 415.0 nm に発光ピークを有する。

産業上の利用可能性

- 15 本発明によって、新規な 1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン類が提供される。このような 1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン類は、酸化電位が約 $0.5\sim 0.6\text{ V}$ の範囲にあり、酸化還元過程においてすぐれた可逆性を有すると共に、ガラス転移温度が高く、すぐれた耐熱性を有し、かくして、コーティング法や真空蒸着法によって有機半導体として好適なアモルファス膜
- 20 に容易に製膜することができ、更に、本発明による 1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン類は、常温以上の温度でそれ自体でアモルファス膜を形成することができるので、有機アモルファス材料として広い用途に好適に用いることができる。例えば、電子写真装置における電荷輸送剤、太陽電池における有機半導体等として好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 (I)



5

(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基又はターフェニル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)

で表される1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン類。

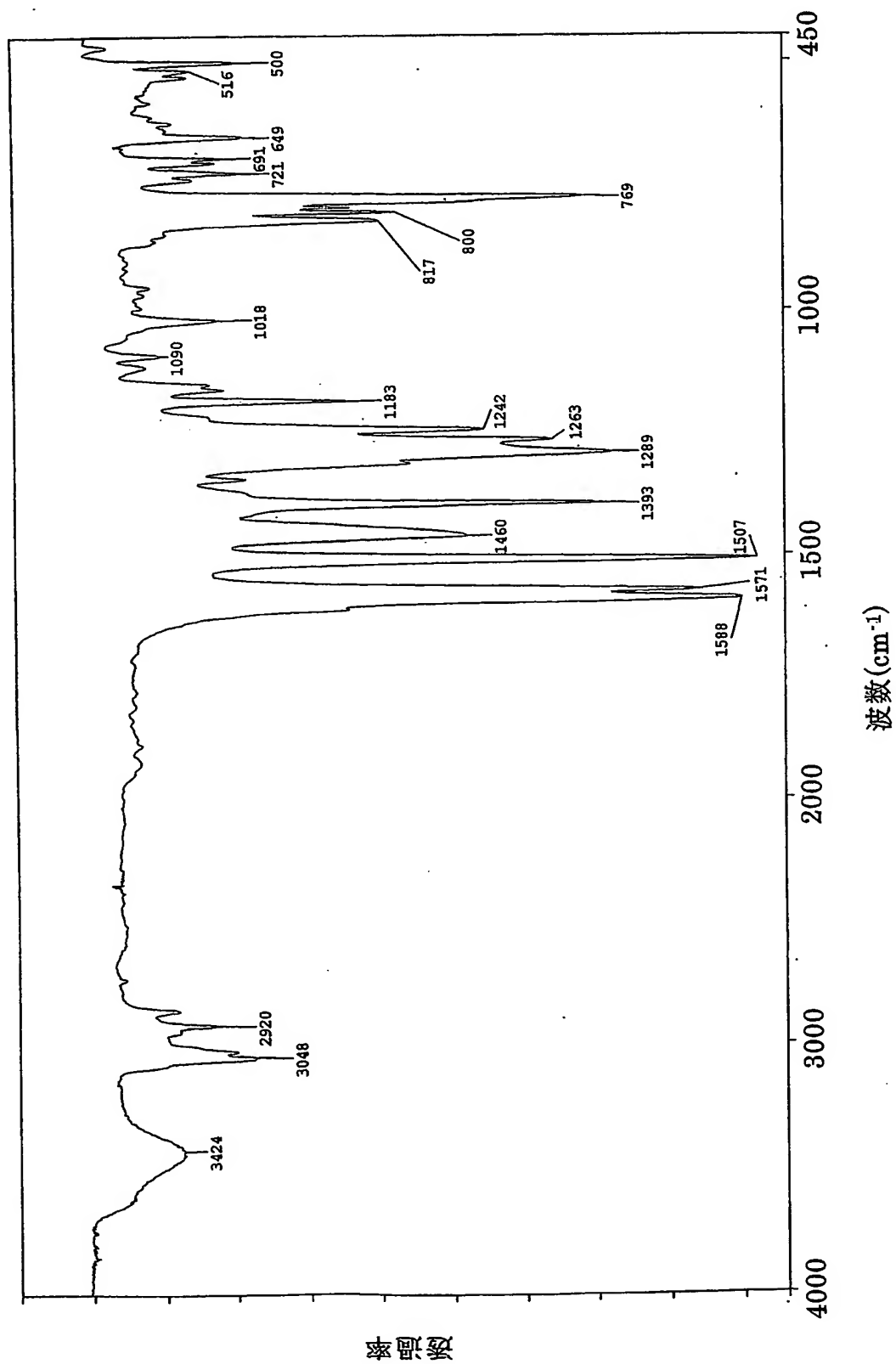
10

2. 1, 3, 5-トリス (N- (p-メチルフェニル) -N- (1-ナフチル) アミノ) ベンゼン。

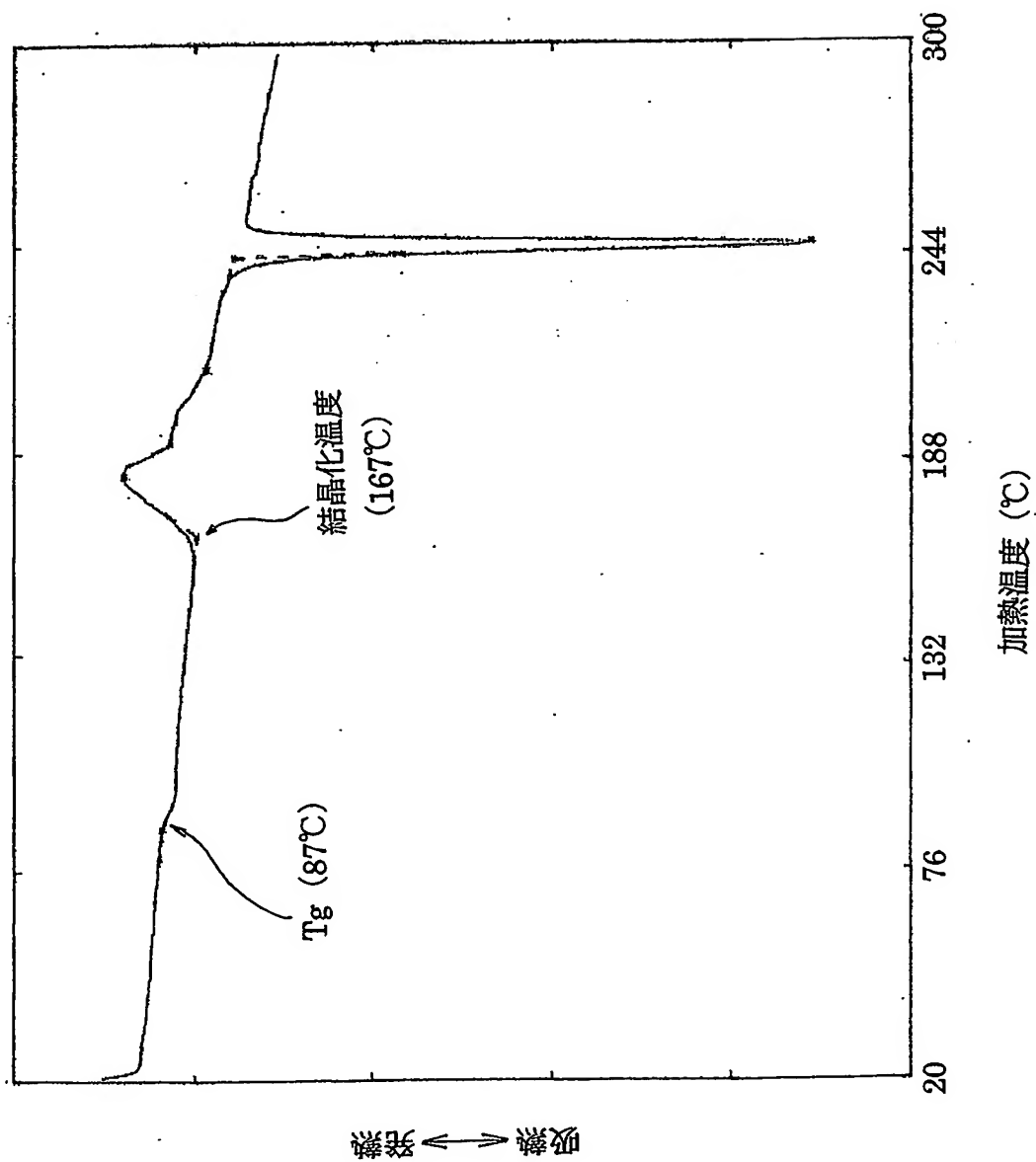
3. 1, 3, 5-トリス (N- (p-tert-ブチルフェニル) -N- (1-
15 ナフチル) アミノ) ベンゼン。

4. 1, 3, 5-トリス (N- (p-メチルフェニル) -N- (4-ビフェニル) アミノ) ベンゼン。

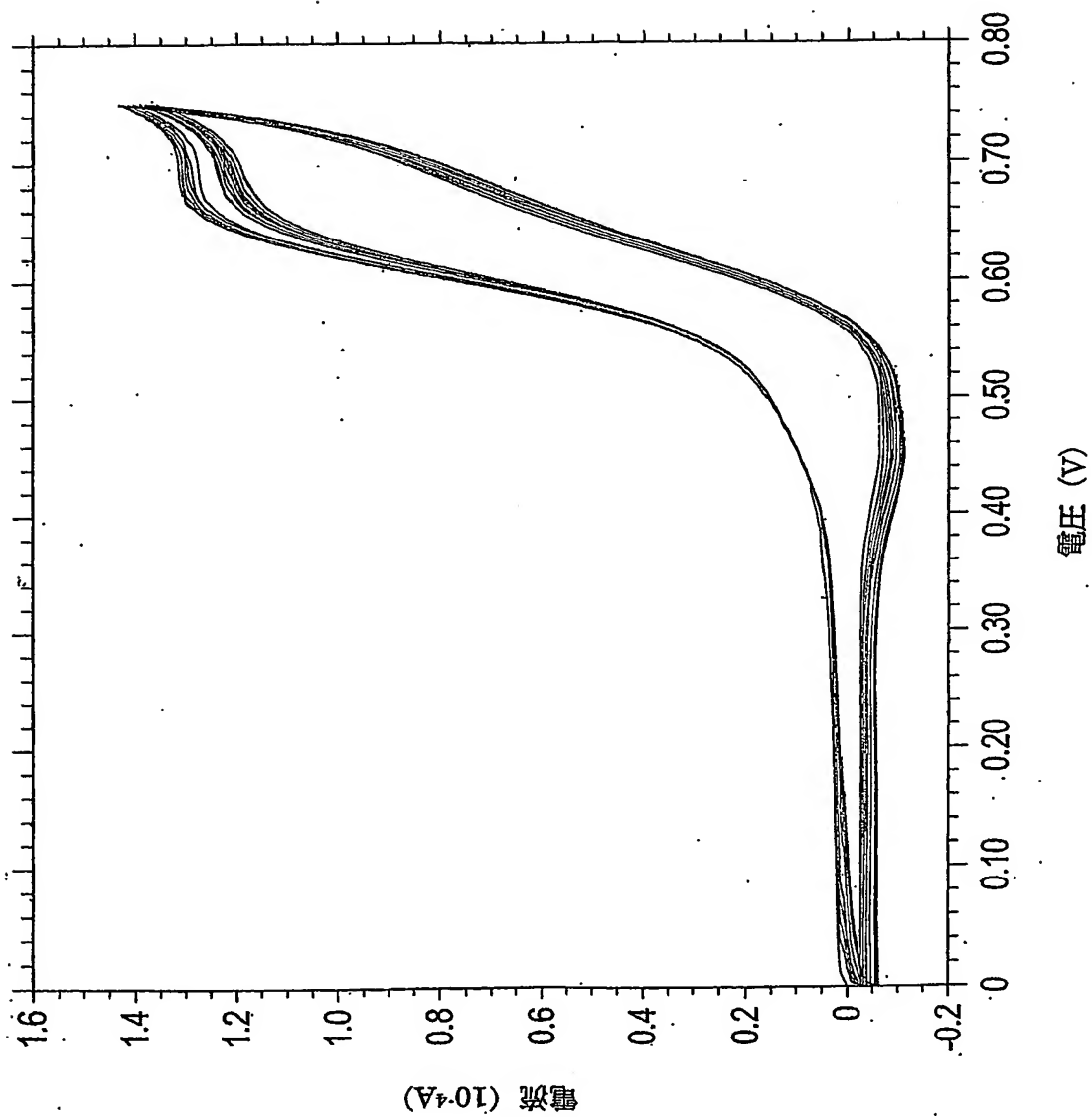
第1図



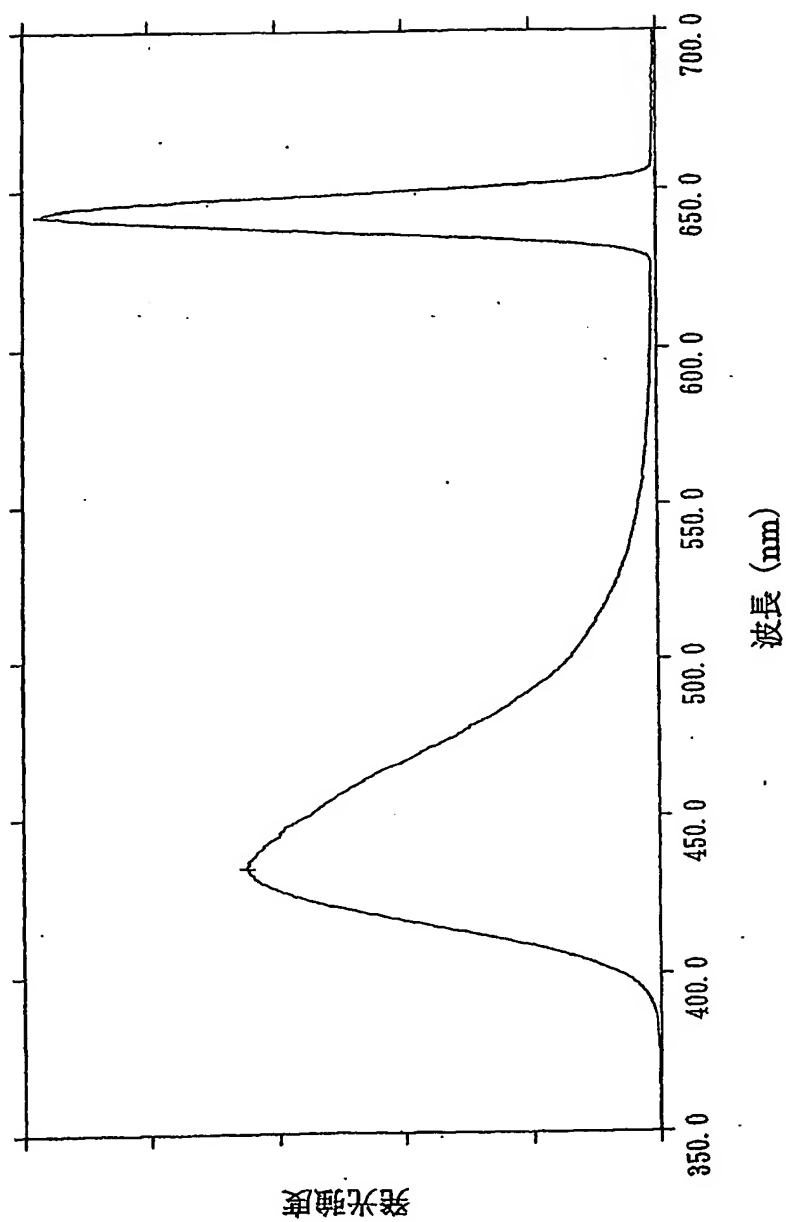
第2図



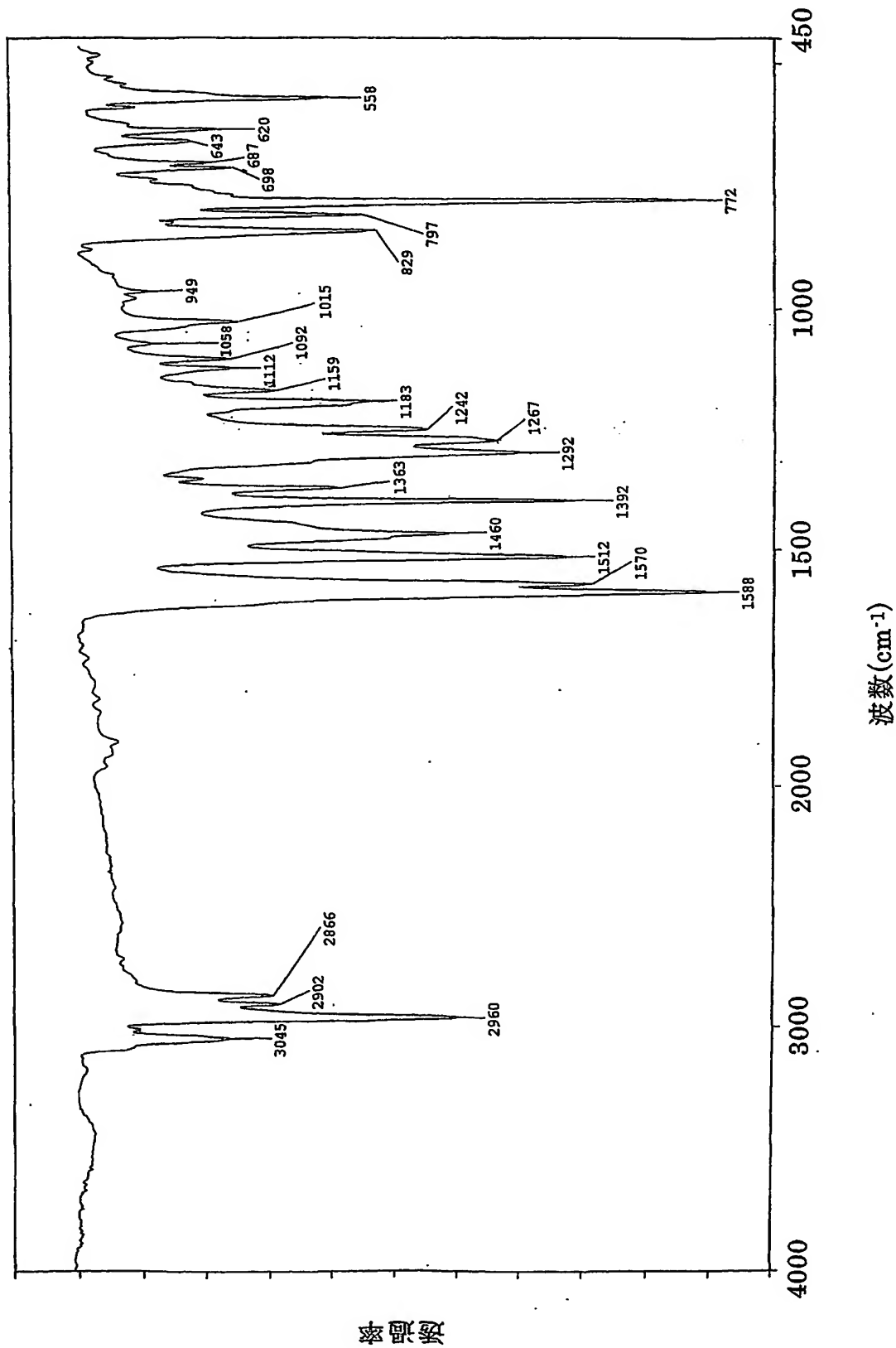
第3図



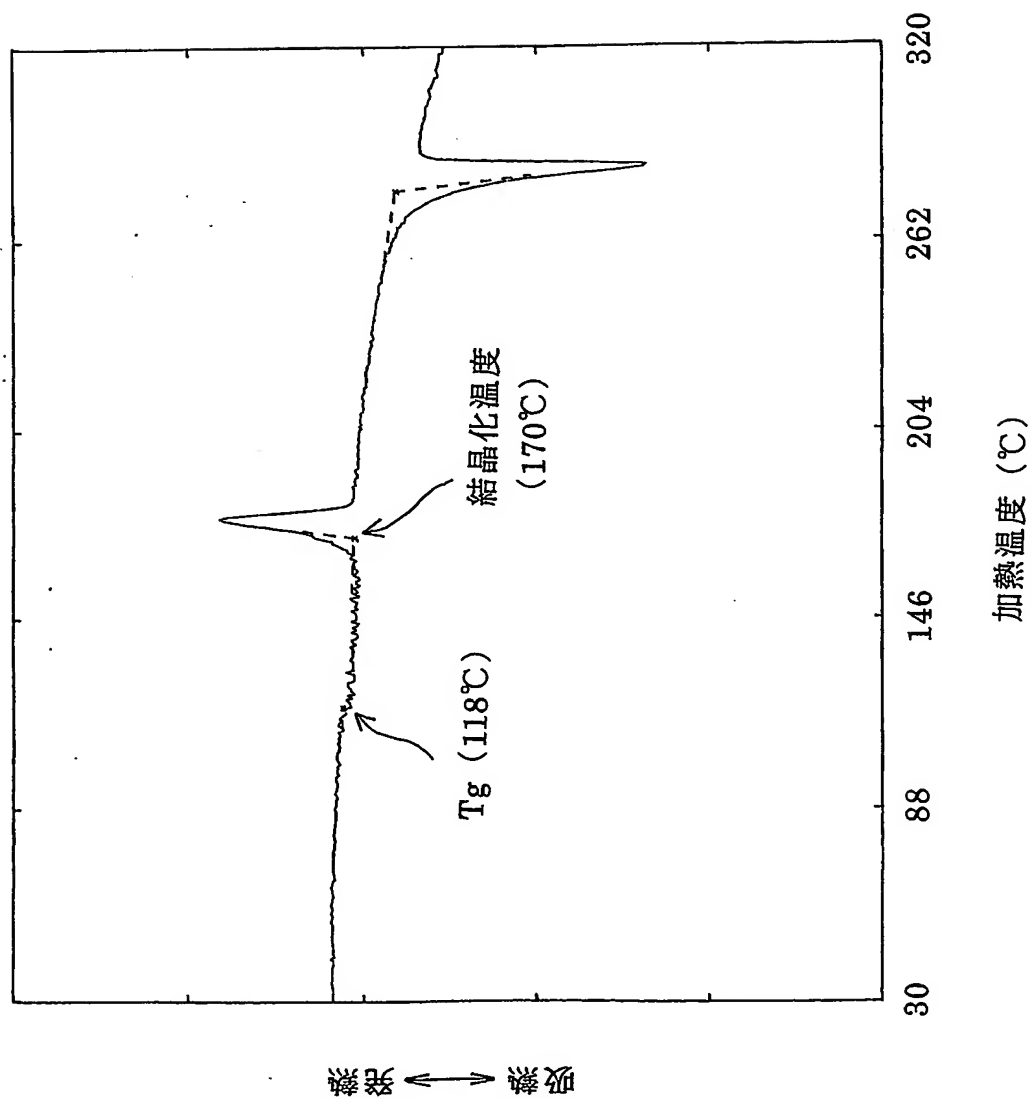
第4図



第5図

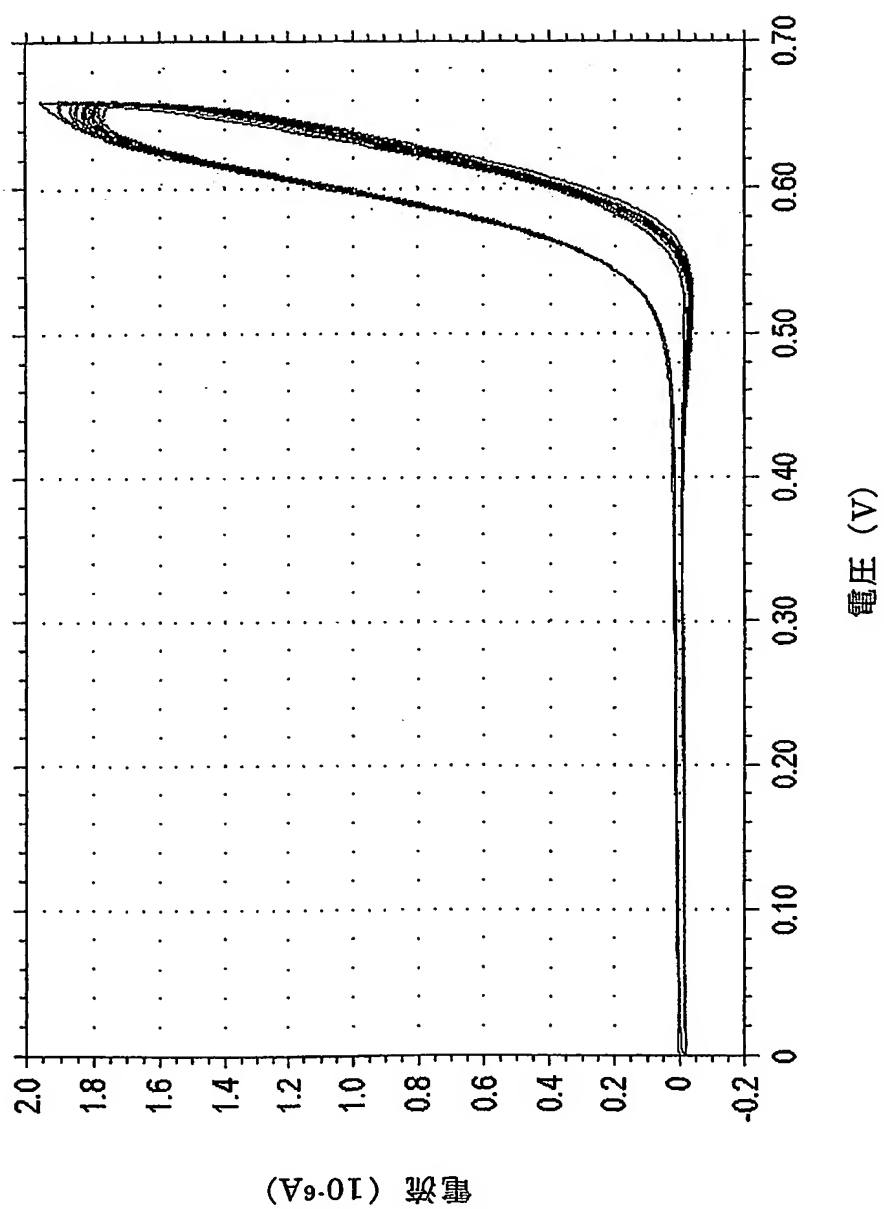


第6図

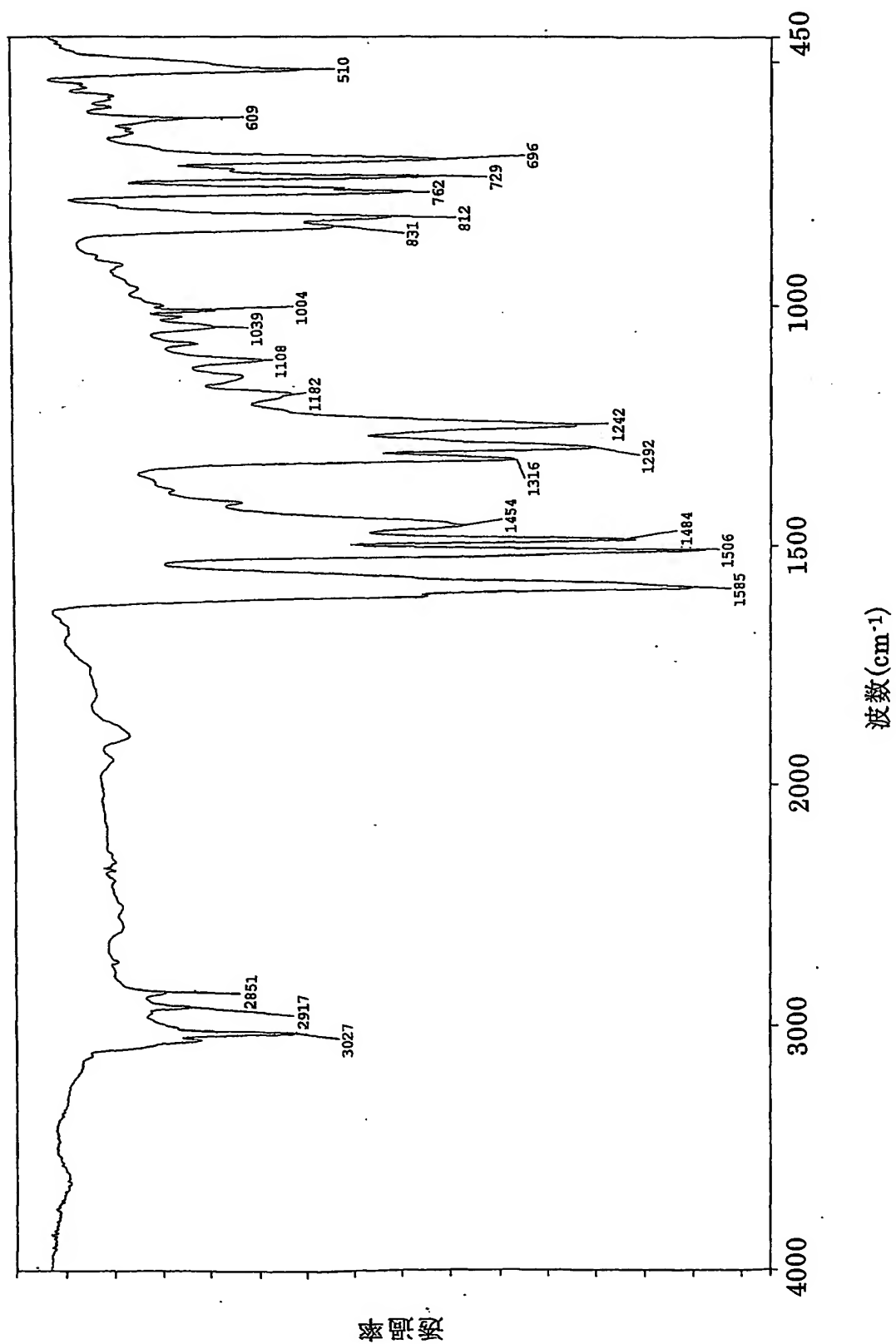


7/11

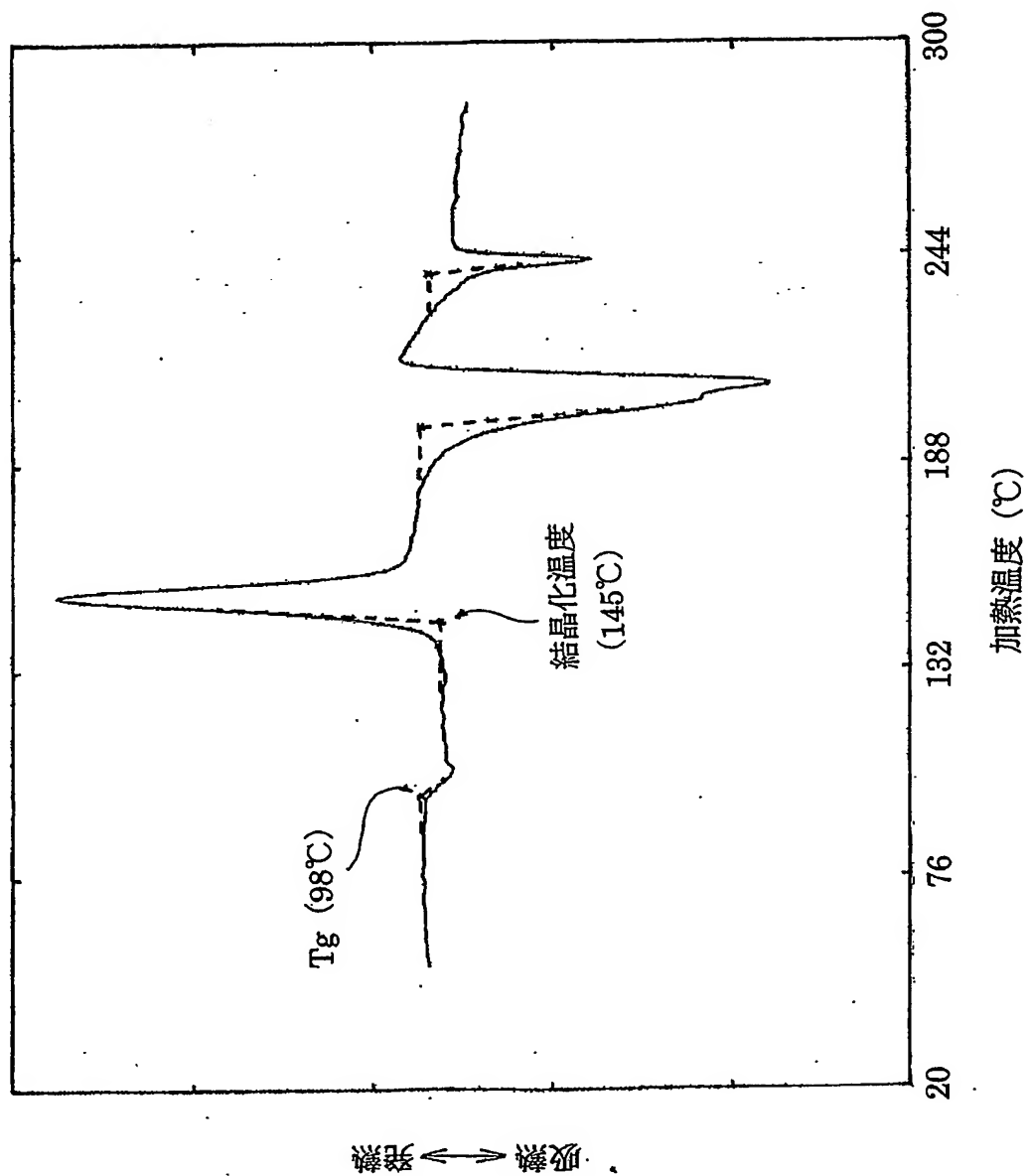
第7図



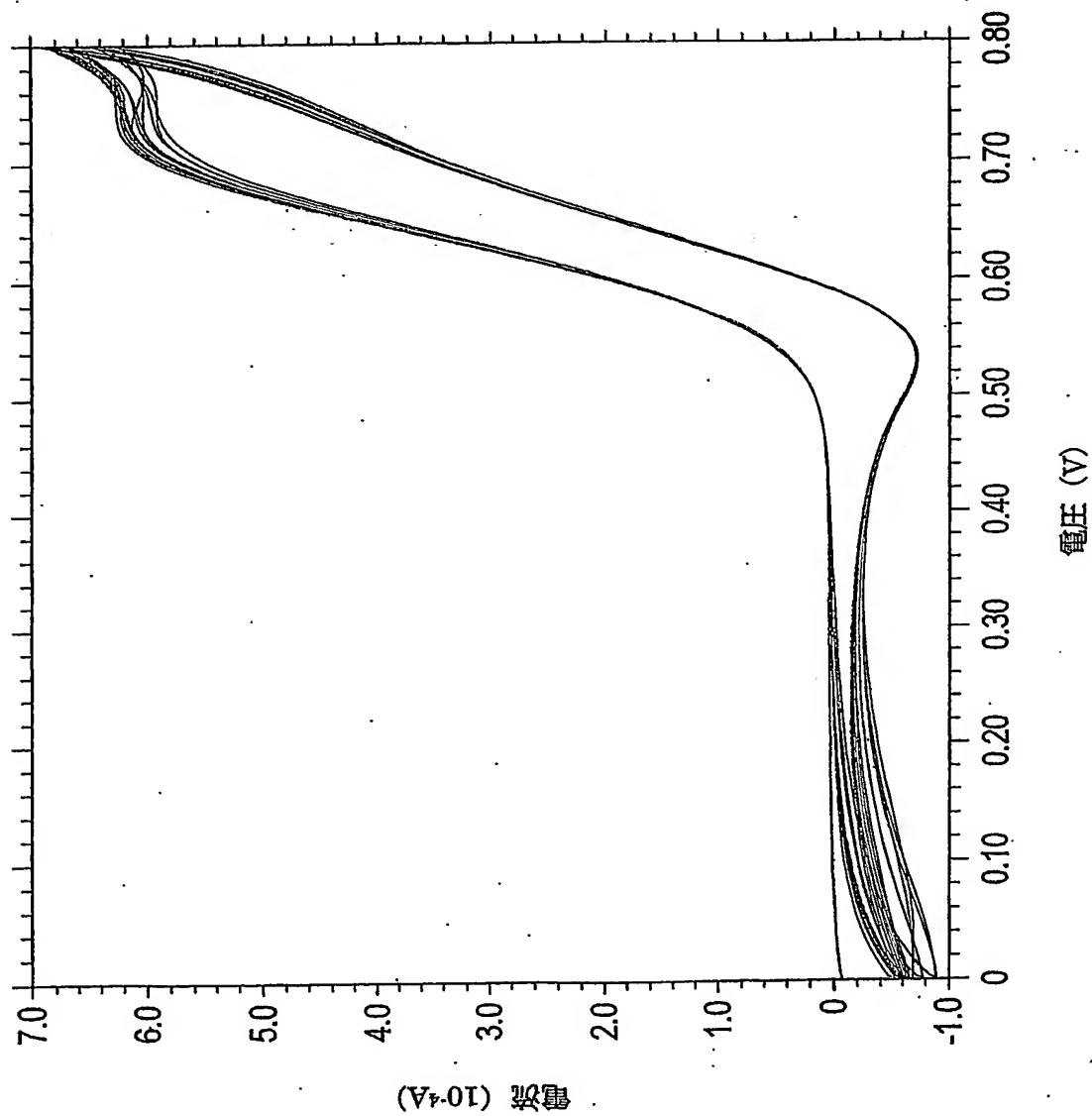
第 8 図



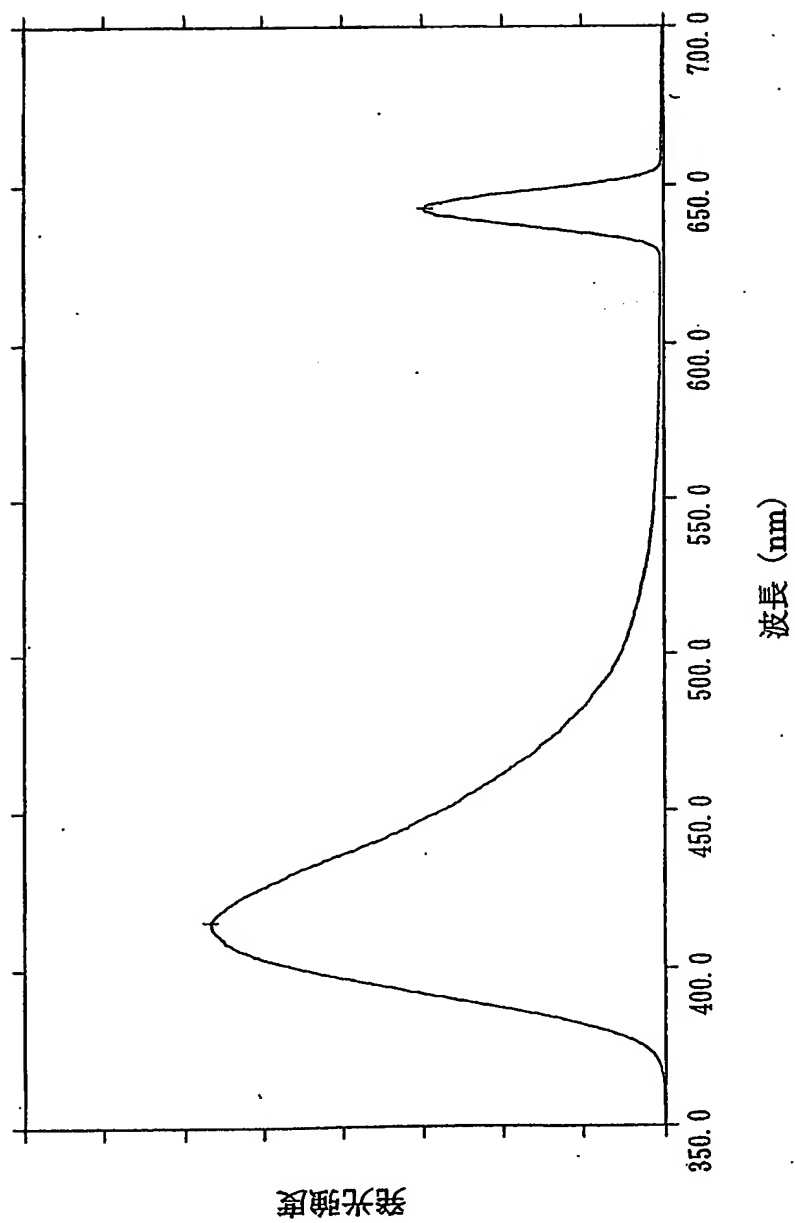
第 9 図



第10図



第11図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/03752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C211/54, C07C211/57, C07C211/58//G03G5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C211/54, C07C211/57, C07C211/58, G03G5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 19704031 A1 (Robert Bosch GmbH.), 06 August, 1998 (06.08.98), Particularly, Claims; formula (I); page 7 (Family: none)	1-3 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 July, 2003 (04.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ CO7C211/54, CO7C211/57, CO7C211/58//G03G5/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ CO7C211/54, CO7C211/57, CO7C211/58, G03G5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	DE 19704031 A1 (Robert Bosch GmbH) 1998. 08. 06 特に、クレーム、式 (I)、P 7 参照 (ファミリーなし)	1-3 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.2003

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443